

INSULATING RESIN ADHESIVE FOR MULTI-LAYER PRINTED CIRCUIT BOARD

Publication number: JP2000273429

Publication date: 2000-10-03

Inventor: KAMISAKA MASAO; KOMIYATANI TOSHIROU;
KAWAGUCHI HITOSHI; ARAI MASATAKA

Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO

Classification:

- international: *H05K3/46; C09J7/02; C09J9/00; C09J161/08;
C09J163/00; H05K3/46; C09J7/02; C09J9/00;
C09J161/00; C09J163/00; (IPC1-7): C09J163/00;
C09J7/02; C09J9/00; C09J161/08; H05K3/46*

- European:

Application number: JP19990083485 19990326

Priority number(s): JP19990083485 19990326

Report a data error here

Abstract of JP2000273429

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multi-layer flexible printed circuit board having excellent flame retardance and heat resistance, preservation stability and slight variation of insulating resin thickness between circuit layers in spite of possession of glass cloth-free insulating layer. **SOLUTION:** This interlayer insulating resin for a multi-layer printed circuit board comprises (1) a sulfur component-containing amorphous thermoplastic resin having 103 to 105 weight-average molecular weight, (2) a sulfur-containing epoxy resin or phenoxy resin having 103 to 105 weight-average molecular weight, (3) a polyfunctional epoxy resin having ≤ 500 epoxy equivalent, (4) an epoxy curing agent and (5) a halogen-free phosphorus-containing compound.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-273429

(P2000-273429A)

(43)公開日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
9/00		9/00	5 E 3 4 6
161/08		161/08	
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願平11-83485

(22)出願日 平成11年3月26日(1999.3.26)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 上坂 政夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 小宮谷 壽郎

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 川口 均

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層プリント配線板用絶縁樹脂接着剤

(57)【要約】

【課題】 ガラスクロスのない絶縁層を有するにもかかわらず、難燃性及び耐熱性に優れ、かつ保存安定性に優れ、回路層間の絶縁樹脂厚のバラツキが小さい多層プリント配線板を提供すること。

【解決手段】 下記の各成分を必須成分として含有する多層プリント配線板用層間絶縁樹脂。

(1)重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂、(2)重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂、(3)エポキシ当量500以下の多官能エポキシ樹脂(4)エポキシ硬化剤、及び(5)ハロゲンを含まないリン含有化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の各成分を必須成分として含有することを特徴とする多層プリント配線板用層間絶縁接着剤。

(イ) 重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂、(ロ) 重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂、(ハ) エポキシ当量500以下の多官能エポキシ樹脂(ニ) エポキシ硬化剤、及び(ホ) ハロゲンを含まないリン含有化合物、

【請求項2】 (イ) 成分が、ポリサルフォン及び又はポリエーテルサルフォンである請求項1記載の多層プリント配線板用層間絶縁接着剤。

【請求項3】 (ロ) 成分が、ビスフェノールS型エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂、又はビスフェノールS型とビスフェノール型或いはビフェニル型との共重合エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂である請求項1又は2記載の多層プリント配線板用層間絶縁接着剤。

【請求項4】 (ハ) 成分が、ビスフェノール型、ノボラック型、脂環式、及びアミノフェノール型エポキシ樹脂から選ばれた1種又は2種以上である請求項1、2又は3記載の多層プリント配線板用層間絶縁接着剤。

【請求項5】 (ホ) 成分が、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドである請求項1、2、3又は4記載の多層プリント配線板用層間絶縁接着剤。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の層間絶縁接着剤を銅箔にコートしてなる多層プリント配線板用層間絶縁接着剤付き銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は層間絶縁樹脂接着剤に関し、特に熱特性に優れ、層間絶縁層厚を一定に確保でき、難燃性及び保存安定性にすぐれ、かつ、 100°C 以上の高温で速やかに硬化しうるエポキシ樹脂系層間絶縁接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、多層プリント配線板を製造する場合、回路が形成された内層回路基板上にガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートを1枚以上重ね、更にその上に銅箔を重ね熱板プレスにて加圧一体成形するという工程を経ている。かかる方法では、多層積層にけるガラスクロスプリプレグと銅箔をセットする工程、及びガラスクロスプリプレグのコスト等により高コストとなっている。また、成形時、加熱加圧により樹脂をフローさせて内層回路を埋め込み、さらに樹脂のフローによりボイドを追い出すため、回路層間の絶縁樹脂厚みを一定に保つのが難しい。加えて、回路層間にガラスクロスが存在する場合、ガラスクロスへの樹脂の全浸透性が良くないと耐吸湿性 耐マイグレー

ション性に影響がでる場合がある。

【0003】 近年、これらの問題を解決するため、既存のプレス設備を用い回路層間の絶縁層にガラスクロスを用いないで多層プリント配線板を製造する技術が改めて注目されている。しかし、プレス方式においては、絶縁層にガラスクロス等の基材がない場合、回路層間の厚みのバラツキを小さくするのは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ビルドアップ方式による多層プリント配線板において、フィルム状の層間絶縁樹脂層を用いた場合、ガラスクロス基材がないためプレス成形した後の層間厚みのバラツキが大きくなりやすいため、成形条件を厳密に制御する必要がある、成形が非常に難しい。

【0005】 このようなプロセスにおいて、銅箔粗化面へのコーティング樹脂を1層で形成し軟化点が高い樹脂をコーティングすると、成形時のフローが小さく内層回路の凹凸を埋め込むだけのフロー量を確保できなくなる。また樹脂の軟化点を下げて成形時のフローを大きくし樹脂層を1層で形成すると、内層回路の凹凸を埋め込むことはできるが、フロー量が多すぎ絶縁層間厚を一定に確保するのが難しくなる。そのために特願平9-203488号明細書では高フロー層と低フロー層の2層構造とすることで、この問題を解決してきた。しかし、この方法では、製造上工程が多い上、熱特性においても不十分であり、CSP、MCM及びフリップチップ実装等に耐えうるものではない。また、絶縁層厚みを均一にするために、熔融粘度を高くしてフローを制御する樹脂設計を行っている。そのため成形前の絶縁樹脂の硬化度合いの微細な相違が成形性に大きく影響し、かつ常温での保存安定性に欠けることになる。また、熱特性とともに、ハロゲン化合物を使用しないで優れた難燃性を有する絶縁樹脂に対する要求も大きくなっている。

【0006】 本発明は、かかる問題を改善するために検討し、完成されたものであり、ガラスクロスのない絶縁層を有する多層プリント配線板において、難燃性及び熱特性に優れ、かつ保存安定性に優れ、問題となる層間絶縁樹脂厚のバラツキが少ない多層プリント配線板を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の各成分を必須成分として含有することを特徴とする多層プリント配線板用層間絶縁接着剤に関するものである。

(イ) 重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂、(ロ) 重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂、(ハ) エポキシ当量500以下の多官能エポキシ樹脂(ニ) エポキシ硬化剤、及び(ホ) ハロゲンを含まないリン含有化合物。

【0008】 本発明において (イ) 成分の重量平均

分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂は、プレス成形時の樹脂流れを小さくし、絶縁層の厚みを維持すること、および組成物に可とう性を付与すると共に、絶縁樹脂の高耐熱化、熱履歴の低減を目的として配合されている。(イ)成分としては、ポリサルフォン及びポリエーテルサルフォンがあり、この硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂の末端が水酸基、カルボキシル基、あるいはアミノ基で変性されていれば、エポキシ樹脂との反応性も良いことから、熱硬化後に硫黄成分含有熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂との相分離を抑えたとともに、硬化物の耐熱性が向上する。このため上記変性がなされた硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂が望ましい。この高分子量硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂の割合は樹脂全体に対して20～70重量%であることが好ましい。20重量%より少ないと、粘度が高くなり厚みを保つことが不十分となり、従ってプレスした後の絶縁層間厚の確保ができなくなり、外層回路の平滑性が劣るようになると共に、耐熱性が不十分となりやすい。一方、70重量%より多いと、接着剤組成物が強く弾力性に欠けるため、プレス成形時の基材の凹凸への追従性、密着性が悪く、成形ボイド発生の原因となることがある。

【0009】(イ)成分のみでは通常のプレス条件(200℃以下)で成形可能な程度の流動性は期待出来ないため、フローの調整を目的として(ロ)成分の重量平均分子量 $10^3 \sim 10^5$ の硫黄成分含有エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を配合する。(ロ)成分は、ビスフェノールS型エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂、又はビスフェノールS型とビスフェノール型或いはビフェニル型との共重合エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂が通常使用され、軟化点が70～140℃であることが好ましい。また、上記フロー調整の目的以外にも、硫黄成分を有することにより、(イ)成分との相溶性も良くなり、ワニスとしたときの安定性、硬化物の均一性及び熱特性を維持することができる。配合割合は、樹脂全体に対して、10～40重量%である。10重量%より少ないと、プレス成形時のフローが充分でなく、密着性の低下、成形ボイドの原因となりやすく、一方、40重量%より多いと、耐熱性が不十分となりやすい。

【0010】上記(イ)及び(ロ)成分の高分子量硫黄成分含有樹脂のみでは、密着性に欠けること、半田実装時の耐熱性が充分でないこと、及び銅箔にコートするために溶剤に溶解してワニスとしたときに、粘度が高く、コート時の塗れ性、作業性が良くない。このような欠点を改善するために(ハ)成分であるエポキシ当量500以下の多官能エポキシ樹脂を配合する。この配合割合は樹脂全体の10～70重量%である。10重量%未満では上記の効果が十分に期待できず、また、70重量%を越えると前記高分子量硫黄成分含有熱可塑性樹脂の効果が小さくなる。(ハ)成分のエポキシ樹脂としてはビスフェノール型エポキシ樹脂 ノボラック型エポキシ樹脂

ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アルコール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂等があるが、難燃性付与のためには、臭素化エポキシ樹脂を使用することができるが、これ以外に、ノボラック型エポキシ樹脂、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含むものを使用することにより、多層プリント配線板の難燃化を図ることができる。

【0011】次に、エポキシ樹脂硬化剤はアミン化合物、イミダゾール化合物、酸無水物など、特に限定されるものではないが、イミダゾール化合物は配合量が少なくてもエポキシ樹脂を十分に硬化させることができ、臭素化等により難燃化したエポキシ樹脂を使用する場合、難燃性を効果的に発揮できるので好ましいものである。イミダゾール化合物は、融点130℃以上の常温で固形であり、エポキシ樹脂への溶解性が小さく、150℃以上の高温になって、エポキシ樹脂と速やかに反応する物が特に好ましい。具体的には2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、ビス(2-エチル-4-メチルイミダゾール)、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、トリアジン付加型イミダゾール等がある。これらのイミダゾールは微粉末としてエポキシ樹脂ワニス中に均一に分散される。エポキシ樹脂との相溶性が小さいので、常温～100℃では反応が進行せず、従って保存安定性を良好に保つことができる。そして加熱加圧成形時に150℃以上に加熱すると、エポキシ樹脂と反応し、均一な硬化物が得られる。

【0012】その他硬化剤として、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルブチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物、三フッ化ホウ素のアミン錯体、ジシアンジアミド又はその誘導体などが挙げられ、これらをエポキシアダクト化したものやマイクロカプセル化したものも使用できる。上記エポキシ樹脂及び硬化剤の他に、エポキシ樹脂や硬化剤と反応する成分を配合することができる。例えば、エポキシ反応性希釈剤(一官能型としてフェニルグリシジルエーテルなど、二官能型としてレゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテルなど、三官能型としてグリセロールトリグリシジルエーテルなど)、レゾール型又はノボラック型フェノール系樹脂、イソシアネート化合物などである。

【0013】(ホ)成分の分子内のハロゲンを含まないリン含有化合物は、難燃性を向上させるために配合するものであり トリメチルホスファート トリブチルホス

フェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、レゾルシンジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、ジアルキルヒドロキシメチルホスホネート等の縮合リン酸エステル等が例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。エポキシ樹脂の優れた特性を損なわないためには、エポキシ樹脂と反応するものが好ましく、特に9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドが好ましい。配合割合としては樹脂全体に対し、0.1~10重量%が好ましい。0.1重量%未満では硬化進行制御の効果が無く、10重量%を越えて配合すると吸水量が増加し、絶縁信頼性が低下するようになる。

【0014】上記成分の他に、線膨張率、耐熱性、耐燃性などの向上のために、溶融シリカ、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、クレ-、硫酸バリウム、マイカ、タルク、ホワイトカーボン、Eガラス微粉末などの無機充填材を樹脂分に対して40重量%以下配合しても良い。40重量%より多く配合すると、層間絶縁樹脂の粘性が高くなり、内層回路間への埋込性が低下するようになる。

【0015】さらに、銅箔や内層回路基板との密着力を高めたり、耐湿性を向上させるためにエポキシシラン等のシランカップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤、ボイドを防ぐための消泡剤、あるいは液状又は微粉末タイプの難燃剤の添加も可能である。

【0016】溶剤としては、接着剤を銅箔に塗布し80℃~130℃で乾燥した後において、接着剤中に残らないものを選択しなければならない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、メタノール、エタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メトキシプロパノール、シクロヘキサノンなどが用いられる。

【0017】層間絶縁接着剤付き銅箔は、接着剤成分を所定の溶剤に所定の濃度で溶解した接着剤ワニスを銅箔のアンカー面に塗工後80℃~130℃の乾燥を行って接着剤中に揮発成分が樹脂に対して4.0%以下になるように作製する。その揮発成分は3.0~1.5%が好ましい。樹脂厚みについては100μm以下が好ましく、100μmを越えると厚みのバラツキを生じ、均一な絶縁層を確保できなくなる。

【0018】この層間絶縁接着剤付き銅箔は、通常の真空プレス又はラミネーターにより内層回路基板にラミネートし硬化させて、容易に外層回路を有する多層プリント配線板を成形することができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

「部」は全て「重量部」を表す。

【0020】<実施例1>末端水酸基変性ポリエーテルサルフォン(重量平均分子量24000)50部、ビスフェノールA型及びビスフェノールS型共重合エポキシ樹脂(重量平均分子量34000、ビスフェノールA:ビスフェノールS(モル比)=8:3)30部、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂15部(エポキシ当量285)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量175)10部、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド5部とをMEK、DMF混合溶媒に攪拌・溶解し、そこへ硬化剤として2-メチルイミダゾール5部、チタネート系カップリング剤0.2重量部、炭酸カルシウム20部を添加して接着剤ワニスを作製した。この接着剤ワニスを厚さ18μmの銅箔のアンカー面にコンマコートにて塗工し、乾燥全樹脂厚80μmの接着剤付き銅箔を得た。

【0021】更に、基材厚0.1mm、銅箔厚35μmのガラスエポキシ両面銅張積層板をパターン加工して内層回路板を得た。銅箔表面を黒化処理した後、上記接着剤付き銅箔を両面にセットし、各積層層間に1.6mmステンレス製鏡面板を挟み、1段に15セット投入し、真空プレスをを用い、昇温速度3~10℃/分、圧力10~30Kg/cm²、真空度-760~-730mmHgの条件で加熱加圧し、積層体の温度を150℃、15分以上確保して多層プリント配線板を作製した。

【0022】<実施例2>硬化剤としてビスフェノールAノボラック樹脂(水酸基当量120)を15重量部とした以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を作製した。

【0023】<実施例3>9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドを20部とした以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。

【0024】<実施例4>硫黄成分含有非晶性熱可塑性樹脂をポリサルフォン(重量平均分子量26000)とした以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。

【0025】<比較例1>ビスフェノールA型及びビスフェノールS型共重合エポキシ樹脂を除き、末端水酸基変性ポリエーテルサルフォン(重量平均分子量24000)を80部とした以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。

【0026】<比較例2>末端水酸基変性ポリエーテルサルフォン(重量平均分子量24000)を除き、ビスフェノールA型及びビスフェノールS型共重合エポキシ樹脂(平均分子量34000)を80部とした以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。

【0027】<比較例3>9,10-ジヒドロ-9-オ

キサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドを除いた以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。

【0028】得られた多層プリント配線板について、ガ

ラス転移温度、成形ボイド、絶縁層厚バラツキ、吸水率を測定し、その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
ガラス転移温度(℃)	210	205	220	200	225	160	210
成形ボイド(a)	○	○	○	○	×	○	○
成形ボイド(b)	○	○	○	○	×	○	×
内層回路上絶縁層厚のバラツキ(μm)	7	5	15	8	20	10	7
吸 水 率 (%)	1.1	1.3	5.0	1.2	1.1	1.3	1.0
難燃性(秒)	9	14	6	13	7	30	15

【0030】(測定方法)

内層回路板試験片：ライン幅(L)/ライン間隔(S)= $20\mu\text{m}/180\mu\text{m}$ の細線回路、クリアランスホール(1mmφ及び3mmφ)、及び周辺部に2mm幅の2本のスリット間にライン幅3mmの銅箔部有り。

1. ガラス転移温度：動的粘弾性測定の結果正接による。

2. 成形ボイド：上記回路間部およびクリアランスホール部におけるボイドの有無を目視にて観察した。成形に使用した接着剤付き銅箔は、銅箔に接着剤を塗工した直後のもの(a)、及びその後20℃/60%RH条件下に2ヶ月放置後のもの(b)である。

3. 内層回路上絶縁層厚のバラツキ：断面観察、観察部

位は細線回路のライン(回路)部と、スリット間の銅箔部の絶縁層厚をそれぞれn=5で測定しそれぞれの平均の差を絶縁層厚バラツキとした。

4. 吸水率：JIS-C6481による

5. 難燃性：JIS-C6481による

総有炎燃焼時間t1+t2を示す。

【0031】

【発明の効果】本発明の多層プリント配線板用層間絶縁接着剤は、ガラスクロスのない絶縁層を有するにもかかわらず、難燃性及び耐熱性に優れ、保存安定性に優れ、回路層間の絶縁樹脂厚のバラツキが小さい多層プリント配線板を容易に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 新井 政貴

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA02 AA11 AA13 AA17 AB05
CA08 CC02 FA05
4J040 EC061 EC062 EC071 EC072
EC121 EC122 EC171 EC172
EC261 EC262 EC281 EC282
EE061 EE062 EJ031 EJ032
HD23 JA09 KA16 LA01 LA05
LA08 LA09 NA20
5E346 CC08 CC09 CC32 CC41 EE13
HH18 HH31